



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 720 177 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
03.07.1996 Bulletin 1996/27

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **G21C 3/07**(21) Numéro de dépôt: **95402944.3**(22) Date de dépôt: **26.12.1995**

(84) Etats contractants désignés:  
**BE DE ES GB SE**

(30) Priorité: **29.12.1994 FR 9415874**

(71) Demandeurs:  
• **FRAMATOME**  
92400 Courbevoie (FR)  
• **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES**  
**NUCLEAIRES**  
F-78140 Velizy Villacoublay (FR)  
• **ZIRCOTUBE**  
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:  
• **Mardon, Jean-Paul**  
F-69300 Caluire (FR)  
• **Sevenat, Jean**  
F-44250 Saint-Brevin-les-Pins (FR)  
• **Charquet, Daniel, c/o Cezus**  
F-73400 Ugine Cedex (FR)

(74) Mandataire: **Fort, Jacques et al**  
**CABINET PLASSERAUD**  
84, rue d'Amsterdam  
F-75440 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un tube pour assemblage combustible nucléaire et tubes ainsi obtenus**

(57) Le procédé permet de fabriquer des tubes destinés à constituer des gaines de crayon de combustible nucléaire. On constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également 50 à 200 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium ; on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également de 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins

de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium ; on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ; on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ; on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

**EP 0 720 177 A1**

## Description

La présente invention concerne les tubes en alliage à base de zirconium destinés à constituer la totalité ou la partie externe de la gaine d'un crayon de combustible nucléaire ou un tube guide. Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combustible destinés aux réacteurs à eau sous pression.

On a jusqu'ici surtout utilisé des gaines en un alliage à base de zirconium, dit "Zircaloy 4", qui contient notamment, en poids :

- 1,20 à 1,70% d'étain,
- 0,18 à 0,24% de fer,
- 0,07 à 0,13% de chrome,

le total des teneurs en fer et chrome étant compris entre 0,28 et 0,37%. Classiquement, le rapport entre les teneurs en fer et en chrome est compris entre 1,38 et 3,42 environ.

La teneur en oxygène des "Zircaloy 4" habituelle ne dépasse pas 0,16% et est en général très inférieure.

La tenue mécanique des gaines en "Zircaloy 4" s'est révélée satisfaisante, mais, en revanche, leur corrosion par l'eau sous pression à haute température a limité la durée de maintien admissible en réacteur.

On a également déjà proposé des gaines en un alliage Zr-Nb à 2,5% environ de niobium (US-A-4 717 534) qui s'est révélé avoir une bonne résistance à la corrosion en milieu aqueux à haute température. Mais en contrepartie, un tel alliage une tenue au fluage thermique médiocre. Elle a pu être améliorée en dopant l'alliage par une teneur en oxygène comprise entre 0,10 et 0,16% en poids et en soumettant la gaine à un traitement thermique final de recristallisation. Toutefois, la tenue au fluage thermique d'un tel alliage reste inférieure à celle d'autres matériaux de gainage.

La présente invention vise notamment à fournir un procédé de fabrication de tubes de gainage permettant d'arriver à un tube présentant simultanément une bonne résistance à la corrosion en milieu aqueux à haute température et une tenue au fluage à haute température satisfaisante, sans pour autant présenter de difficulté de mise en oeuvre conduisant à un taux de rebut élevé.

Dans ce but, l'invention propose notamment un procédé de fabrication de tubes en alliage à base de zirconium contenant également 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium, ledit procédé comprenant :

- la transformation à chaud du lingot (par exemple par forgeage ou laminage), pour obtenir une barre ;
- la trempe à l'eau de la barre, après chauffage dans un four électrique ou par induction entre 1000°C et 1200°C ;

- le filage en ébauche d'une billette creuse, après chauffage à une température comprise entre 600°C et 800°C ;
- un traitement thermique éventuel de l'ébauche, entre 560°C et 620°C ;
- au moins quatre laminages à froid sous forme de tubes d'épaisseur décroissante, avec des traitements thermiques intermédiaires et un traitement thermique final à une température comprise entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le tube ainsi réalisé ne subit plus de traitement thermique modifiant sa structure métallurgique jusqu'au moment où il est utilisé comme tube de gainage ou tube guide. En revanche, il reçoit encore un traitement de surface et il est soumis à examen. Le traitement de surface peut notamment comporter un sablage et un décapage chimique, suivi d'un rinçage. Le traitement de surface peut être complété par un polissage à l'aide d'une bande en circulation ou à l'aide d'une roue. Le contrôle est effectué de façon classique.

Il est important de ne pas dépasser une teneur en fer de 250 ppm. Il a en effet été constaté que, de façon inattendue, la résistance au fluage à haute température diminue brutalement lorsque la teneur en fer dépasse 250 ppm. En pratique, une teneur en fer comprise entre 100 et 200 ppm donne de bons résultats en ce qui concerne la résistance au fluage. La figure unique montre des résultats d'essai, montrant les déformations diamétrales obtenues pour différentes teneurs en fer dans des conditions représentatives de celles subies par une gaine, pour un alliage à 1% de niobium.

Il est également essentiel de ne faire subir à l'alliage aucun traitement thermique à une température supérieure à 620°C au-delà du filage. Un traitement thermique dépassant cette température réduit en effet notablement la résistance à la corrosion à chaud, comme le révèlent les résultats ci-après, obtenus par des tests de corrosion en autoclave dans la vapeur d'eau à 500°C qui, pour des alliages de zirconium contenant 1% de niobium, constituent un test de corrosion uniforme.

### Exemple 1 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 580°C,
- traitement final : 2 heures à 580°C.

### Exemple 2 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 700°C,
- traitement final : 2 heures à 580°C.

### Exemple 3 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 700°C,
- traitement final : 2 heures à 700°C.

Les gains de masse obtenus lors des tests en autoclave ont été :

- exemple 1 : 48 mg/dm<sup>2</sup>
- exemple 2 : 57 mg/dm<sup>2</sup>
- exemple 3 : 63 mg/dm<sup>2</sup>

Les échantillons des trois exemples avaient une teneur de 150 ppm de fer.

Il est apparu que l'alliage présente un phénomène de mémoire tel que l'effet d'un seul traitement au-delà de 620°C appliqué à l'alliage au-delà de la première passe ne s'efface jamais complètement.

En général, les traitements thermiques intermédiaires seront effectués à une température de consigne comprise entre 565 et 605°C et une température supérieure à 580°C pour les traitements intermédiaires et d'environ 580°C pour le traitement final s'est révélée particulièrement satisfaisante pour la majeure partie des compositions.

La fabrication du tube à partir d'une ébauche filée peut notamment s'effectuer en quatre ou cinq passes séparées par des traitements thermiques entre 560°C et 620°C, avantageusement proche de 620°C.

Une teneur en oxygène de l'ordre de 1200 ppm s'est révélée suffisante pour avoir un effet favorable sur la résistance au fluage dans un alliage recristallisé.

L'invention propose également un tube de gainage ou de guidage pour un assemblage combustible destiné à un réacteur nucléaire refroidi et modéré par de l'eau sous pression, constitué d'un alliage à base de zirconium à l'état complètement recristallisé, ayant 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone, moins de 120 ppm de silicium, le reste étant constitué par du zirconium, exception faite des impuretés inévitables.

L'examen de l'alliage ainsi élaboré a révélé l'absence d'alignements de précipités de  $\beta$  Zr, néfastes du point de vue de la corrosion.

Des essais comparatifs ont été effectués sur des alliages ayant des teneurs en niobium comprises entre 0,86 et 1,3% et une teneur en fer comprise entre 100 et 150 ppm.

Une gamme de fabrication représentative, à partir d'une barre forgée de diamètre 177 mm, est la suivante :

- trempe à l'eau, après chauffage de 1 heure à 1050°C ;
- usinage d'une billette de 168 mm de diamètre extérieur et 48 mm de diamètre intérieur ;
- filage, après chauffage par induction à 650°C pour obtenir un diamètre extérieur de 80 mm et un diamètre intérieur de 48 mm ;
- laminage des tubes en cinq cycles, comprenant des traitements thermiques intermédiaires de deux heures à 580°C ;
- traitement thermique final de deux heures à 580°C.

Les essais ont révélé une résistance à la corrosion généralisée, dans un milieu aqueux à haute température représentatif des conditions en réacteur à eau sous pression, comparable à celle des alliages connus Zr-Nb à teneur élevée en niobium ; ils ont également révélé une résistance au fluage thermique très supérieure à celles des alliages connus et très comparable à celle des meilleurs "Zircaloy 4" : c'est ainsi que, après 240 heures à 400°C sous 130 MPa, on peut mesurer les déformations diamétrales de fluage ci-après :

- Zr, 1%, Nb, 150 ppm Fe, recristallisé : 0,5%,
- "Zircaloy 4" recristallisé de composition optimale du point de vue fluage :  $\leq 1,0\%$ .

## Revendications

1. Procédé de fabrication de tube destiné à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que :

on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également de 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium ; on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ; on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;

on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tube est obtenu par quatre ou cinq passes de laminage à froid à partir de l'ébauche filée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le filage de l'ébauche est suivi d'un traitement thermique effectué entre 560°C et 620°C.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les traitements thermiques intermédiaires sont effectués à une température de consigne comprise entre 565°C et 605°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement thermique final est avantageusement vers 580°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur en fer est d'environ 150 ppm.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.
8. Tube de gainage ou de guidage pour assemblage combustible de réacteur nucléaire refroidi et modéré par de l'eau sous pression, constitué d'un alliage à base de zirconium à l'état complètement recristallisé, ayant 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone, moins de 120 ppm de silicium, le reste étant constitué par du zirconium, exception faite des impuretés inévitables.

20

25

30

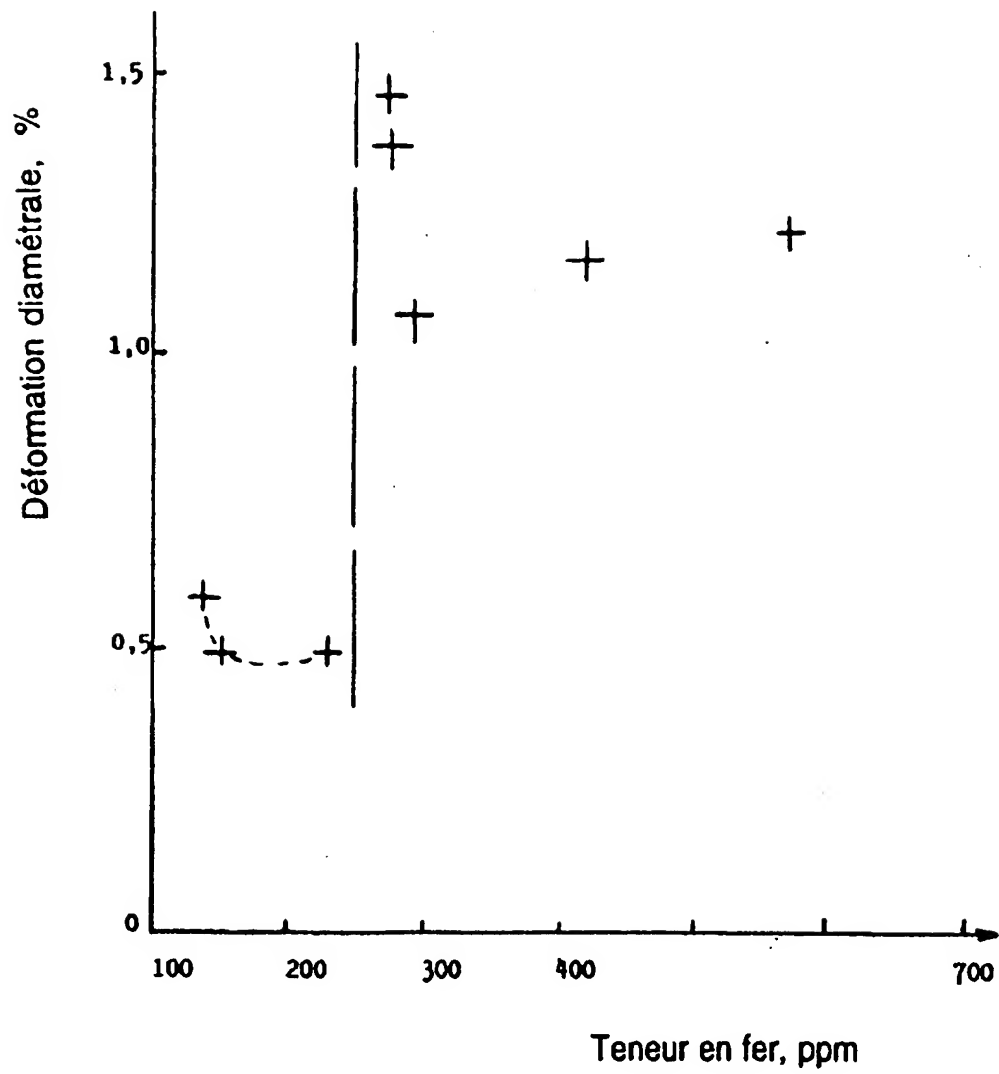
35

40

45

50

55



EP 0 720 177 A1

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 95 40 2944

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
A	FR-A-2 575 764 (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 11 Juillet 1986 * le document en entier *	1-8	G21C3/07	
A	EP-A-0 148 688 (SNECMA) 17 Juillet 1985 * revendications 1,10 *	1-6		
A	EP-A-0 246 986 (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 25 Novembre 1987 * revendications 1-6 *	1-8		
A	FR-A-2 624 136 (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 9 Juin 1989 * revendications 1-15 *	1-8		
A	US-A-5 366 690 (GARDE ANAND M) 22 Novembre 1994 * revendications 1-15 *	1-8		
A	FR-A-2 382 508 (SUMITOMO METAL IND) 29 Septembre 1978 * revendications 1-6 *	1,8		
D,A	EP-A-0 192 405 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 27 Août 1986 * revendications 1-3 *	1,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications				G21C
Lieu de la recherche LA HAYE.		Date d'achèvement de la recherche 1 Avril 1996	Examineur Deroubaix, P	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire				

EPO FORM 150 (04.92) (P04)C02